

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicants: FLACONNECHE et al

Serial No.:

Filed: December 13, 2004

For: Controlled Permeability Multilayer Structure

Art Unit:

Examiner:

**REQUEST FOR SEARCH AND EXAMINATION**

Commissioner For Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

December 13, 2004

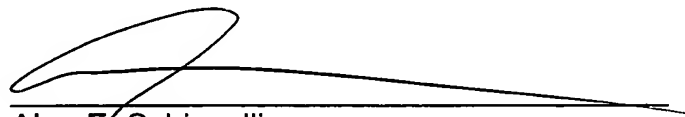
Sir:

In the matter of the above-identified US national stage application, Applicant respectfully requests search and examination.

The requisite search and examination fees are submitted concurrently herewith by Form PTO-2038. Please charge any actual deficiency in fees to ATSK Deposit Account No. 01-2135.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



Alan E. Schiavelli  
Registration No. 32,087

AES:pjj  
(703) 312-6600

517,623

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



13 DEC 2004

(43) Date de la publication internationale  
24 décembre 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 03/106170 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
B32B 27/20, B60K 15/03, F16L 11/04

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR03/01670

(22) Date de dépôt international : 3 juin 2003 (03.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/07247 13 juin 2002 (13.06.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTI-  
TUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue  
du Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FLA-  
CONNECHE, Bruno [FR/FR]; 8, rue Curie, F-95830  
Corneilles-en-Vexin (FR). VINCIGUERRA, Emmanuel  
[FR/FR]; 81bis, rue Garches, F-92000 Nanterre (FR).  
KLOPFER, Marie-Hélène [FR/FR]; 8, rue Chris-  
tian Dewet, F-75012 Paris (FR). GONZALEZ, Serge  
[FR/FR]; 24, rue Carnot, F-69150 Décines (FR).

(74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; Institut Français du  
Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Mal-  
maison Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK,  
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

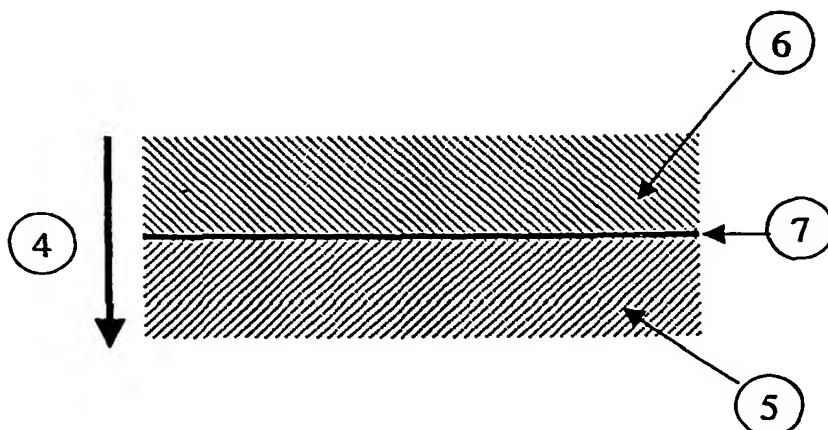
**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: MULTILAYER STRUCTURE WITH CONTROLLED PERMEABILITY

(54) Titre : STRUCTURE MULTICOUCHE A PERMEABILITE CONTROLEE



(57) Abstract: The invention concerns a multilayer structure with controlled permeability to hydrocarbons comprising at least one inner layer (6) made of polymer and at least one outer layer (5) comprising a mixture of polymer material and fillers. The fillers are mineral and selected to adsorb and trap an amount of hydrocarbons transmitted through said inner layer so as to reduce permeability of the structure. The invention is useful for making a fuel tank or conduit.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une structure multicouche à perméabilité contrôlée aux hydrocar-

bures comportant au moins une couche interne (6) en polymère et au moins une couche externe (5) comportant un mélange de matériau polymère et de charges. Les charges sont minérales et choisies pour adsorber et piéger une quantité d'hydrocarbures émise à travers ladite couche interne de façon à réduire la perméabilité de la structure. Application à la fabrication de réservoir ou de conduite de carburant.

WO 03/106170 A1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/AR 03/01670

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B27/20 B60K15/03 F16L11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B60K F16L B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 108 598 A (DELPHI TECH INC) 20 June 2001 (2001-06-20) cited in the application page 1, line 10 -page 3, line 105 ---	1-4,7
Y	GB 1 582 296 A (VALYI EMERY I) 7 January 1981 (1981-01-07) page 3, paragraph 16; claims ---	1-4,7
A	US 6 250 081 B1 (DIMITRIEVSKI LJUPCO ET AL) 26 June 2001 (2001-06-26) column 3, line 16-52; claims 1,2,6,10-12,17; figures 3,5 ---	1-9
A	EP 0 995 591 A (SHOWA DENKO KK) 26 April 2000 (2000-04-26) the whole document ---	1-9
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 November 2003

Date of mailing of the international search report

25/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ibarrola Torres, O

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 93/01670

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 90 14222 A (MCGROARTY BRYAN M ;PARAMOUNT TECH PROD INC (US)) 29 November 1990 (1990-11-29) the whole document -----	1-9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FI/01670

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1108598	A	20-06-2001	EP 1108598 A2	20-06-2001
			US 2003049398 A1	13-03-2003
GB 1582296	A	07-01-1981	NONE	
US 6250081	B1	26-06-2001	EP 1290315 A1	12-03-2003
			WO 0196714 A1	20-12-2001
EP 0995591	A	26-04-2000	JP 2000129056 A	09-05-2000
			EP 0995591 A1	26-04-2000
WO 9014222	A	29-11-1990	WO 9014222 A1	29-11-1990

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/F/01670

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 B32B27/20 B60K15/03 F16L11/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 B60K F16L B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 1 108 598 A (DELPHI TECH INC) 20 juin 2001 (2001-06-20) cité dans la demande page 1, ligne 10 -page 3, ligne 105 ---	1-4,7
Y	GB 1 582 296 A (VALYI EMERY I) 7 janvier 1981 (1981-01-07) page 3, alinéa 16; revendications ---	1-4,7
A	US 6 250 081 B1 (DIMITRIEVSKI LJUPCO ET AL) 26 juin 2001 (2001-06-26) colonne 3, ligne 16-52; revendications 1,2,6,10-12,17; figures 3,5 ---	1-9
A	EP 0 995 591 A (SHOWA DENKO KK) 26 avril 2000 (2000-04-26) le document en entier --- -/--	1-9

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 novembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/11/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ibarrola Torres, O

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/01670

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>WO 90 14222 A (MCGROARTY BRYAN M ;PARAMOUNT TECH PROD INC (US)) 29 novembre 1990 (1990-11-29) le document en entier</p> <p>-----</p>	1-9

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres des familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR/01670

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1108598 A	20-06-2001	EP 1108598 A2 US 2003049398 A1	20-06-2001 13-03-2003
GB 1582296 A	07-01-1981	AUCUN	
US 6250081 B1	26-06-2001	EP 1290315 A1 WO 0196714 A1	12-03-2003 20-12-2001
EP 0995591 A	26-04-2000	JP 2000129056 A EP 0995591 A1	09-05-2000 26-04-2000
WO 9014222 A	29-11-1990	WO 9014222 A1	29-11-1990



517,628

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



13 DEC 2004



(43) Date de la publication internationale  
24 décembre 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 03/106170 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**B32B 27/20, B60K 15/03, F16L 11/04**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR03/01670

(22) Date de dépôt international : 3 juin 2003 (03.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/07247 13 juin 2002 (13.06.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]**; 1 et 4, avenue du Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **FLA-CONNECHE, Bruno [FR/FR]**; 8, rue Curie, F-95830 Corneilles-en-Vexin (FR). **VINCIGUERRA, Emmanuel [FR/FR]**; 81bis, rue Garches, F-92000 Nanterre (FR). **KLOPFER, Marie-Hélène [FR/FR]**; 8, rue Christian Dewet, F-75012 Paris (FR). **GONZALEZ, Serge [FR/FR]**; 24, rue Carnot, F-69150 Décines (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

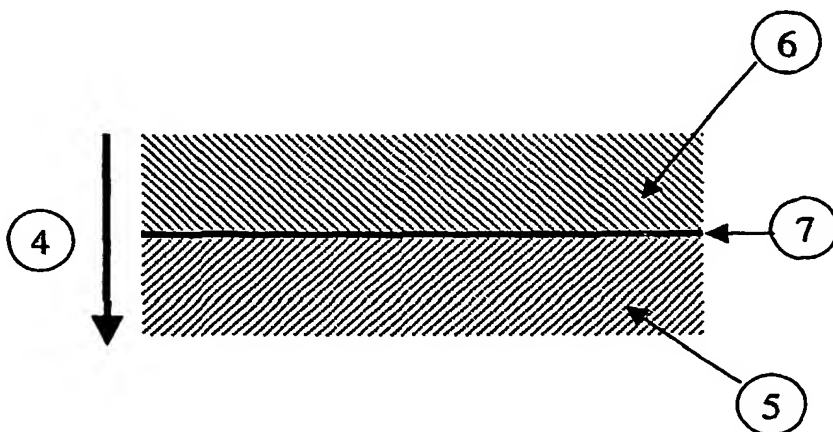
Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: MULTILAYER STRUCTURE WITH CONTROLLED PERMEABILITY

(54) Titre : STRUCTURE MULTICOUCHE A PERMEABILITE CONTROLEE



(57) Abstract: The invention concerns a multilayer structure with controlled permeability to hydrocarbons comprising at least one inner layer (6) made of polymer and at least one outer layer (5) comprising a mixture of polymer material and fillers. The fillers are mineral and selected to adsorb and trap an amount of hydrocarbons transmitted through said inner layer so as to reduce permeability of the structure. The invention is useful for making a fuel tank or conduit.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une structure multicouche à perméabilité contrôlée aux hydrocar-

bures comportant au moins une couche interne (6) en polymère et au moins une couche externe (5) comportant un mélange de matériau polymère et de charges. Les charges sont minérales et choisies pour adsorber et piéger une quantité d'hydrocarbures émise à travers ladite couche interne de façon à réduire la perméabilité de la structure. Application à la fabrication de réservoir ou de conduite de carburant.



WO 03/106170 A1

## STRUCTURE MULTICOUCHE A PERMEABILITE CONTROLEE

5           La présente invention concerne une structure multicouche dont une couche au moins est composée d'un mélange de matériau polymère et d'une, ou plusieurs, charge(s) minérale(s) spécifiquement choisie(s) pour améliorer l'étanchéité aux hydrocarbures du matériau polymère en piégeant, par adsorption sur les charges, à l'intérieur de la matière polymère les hydrocarbures qui passent par perméabilité dans le polymère.

10           L'invention s'applique notamment à toutes les structures de stockage ou de transport d'hydrocarbures, en particulier les réservoirs de carburant, essence ou gazole, et les conduites des véhicules automobiles.

          Le stockage, et le transport, des hydrocarbures posent des problèmes liés à la  
15 perméabilité des polymères thermoplastiques utilisés pour la fabrication des structures de stockage et de transport. Dans le cas particulier des réservoirs à essence des véhicules automobiles, la quantité de vapeur d'hydrocarbures émise vers l'extérieur à cause de la perméabilité des parois de réservoir, est soumise à des normes, déjà rigoureuses, et qui vont devenir encore plus sévères. Les normes actuelles les plus sévères sont les normes  
20 américaines (CARB et EPA) qui préconisent une émission de 0,5 g/25 heures par véhicule, sachant que chaque constructeur attribue alors 25% à 35% de ces 0,5 g à la perméabilité du réservoir à carburant, soit 100 à 200 mg/25 heures. De plus, la nouvelle norme ZEV (Zéro Emission Vehicle) va ramener le niveau d'émission d'hydrocarbures du véhicule à

0,35 g/25 heures avec une contribution pratiquement nulle (c'est à dire environ 45 à 55 mg/25 heures) du système carburant, et surtout une garantie du niveau d'émission extrêmement faible pendant toute la durée de vie du véhicule.

On connaît les documents suivants qui décrivent des réservoirs en polymère:

- 5 - US-5928745 qui décrit un réservoir à essence en polymère bicouche dont la deuxième couche contient une phase dispersée de cyclodextrine ou/et de substituants.
- EP-1108598 et EP-1108599 qui décrivent des réservoirs multicouches dont au moins une couche est constituée d'un matériau nanocomposite.

10 Ainsi, la présente invention concerne une structure multicouche à perméabilité contrôlée aux hydrocarbures comportant au moins une couche interne en polymère et au moins une couche externe comportant un mélange de matériau polymère et de charges. Les charges sont minérales et choisies pour adsorber et piéger une quantité d'hydrocarbures émise à travers ladite couche interne de façon à réduire la perméabilité de la structure.

15 Les charges minérales adsorbantes peuvent être choisies parmi le groupe suivant: zéolithe, charbon actif, nanotubes de carbone et leurs mélanges.

Le polymère des couches interne et externe peut être choisi parmi: les polyoléfinés (PE, PP), les polyamides, les polymères fluorés, les alliages de polymères (PE-PA), les élastomères.

20 Le matériau polymère de la couche interne peut comporter des charges réductrices de perméabilité du type micrométriques, par exemple du talc, des particules métalliques, ou de type nanométriques, par exemple des argiles.

Une autre couche peut être intercalée entre la couche interne et la couche externe.

Au moins une face peut être traitée, par exemple par fluoration, pour réduire la perméabilité.

La structure peut être mise en œuvre par extrusion, ou injection, ou soufflage, ou rotomoulage, ou compression.

5 L'invention peut être appliquée à la fabrication de réservoir pour automobile.

L'invention peut aussi être appliquée à la fabrication de conduite de carburant pour automobile.

La présente invention concerne une structure multicouche comportant en  
10 combinaison au moins deux couches: une couche de perméabilité réduite grâce à une fonction de piégeage par adsorption sur des charges spécifiques de tout ou partie des hydrocarbures émis à travers cette monocouche, et une couche dont la fonction directe est d'être de perméabilité réduite.

La présente invention se fonde donc sur la combinaison de deux fonctions pour la  
15 diminution de l'émission d'hydrocarbures à travers la structure. La première fonction est l'utilisation de matériau barrière d'étanchéité, par exemple EVOH, PBT dont la perméabilité peut être réduite par l'incorporation de charges. La deuxième fonction, disposée en aval par rapport au sens d'émission des hydrocarbures à travers la structure, est fondée sur le piégeage par adsorption des hydrocarbures sur des charges minérales, par  
20 exemple, des zéolithes, des charbons actifs, des nanotubes de carbone. Ces charges connues pour leur capacité d'adsorption, sont déjà utilisées à l'état pur dans des canisters, mais nullement utilisées en combinaison avec une matrice polymère pour obtenir les avantages de la présente invention. Selon l'invention, la quantité de charge à incorporer dans le polymère est calculée à partir de la connaissance de la perméabilité du polymère

seul et de la quantité d'hydrocarbures potentiellement émise au cours de la vie du véhicule à travers le polymère à travers la ou les couches barrières situées en amont.

Les matériaux polymères utilisés doivent être compatibles avec les méthodes de mise en œuvre utilisées pour la fabrication du type de structures envisagées (réservoirs de stockage d'hydrocarbures, ou conduites) et peuvent donc être des polyoléfines (polyéthylène, polypropylène), des polyamides (11, 12, 6, 6-6, 6-10,...), des polymères fluorés (PVDF,...), des polymères thermoplastiques, des élastomères, ou des résines thermodurcissables.

Afin d'améliorer la performance de la composition, et ainsi diminuer la quantité de charge adsorbante à incorporer, on peut ajouter des charges de particules micrométriques ou nanométriques de façon à réduire la perméabilité du polymère, ou encore en ajoutant un traitement de surface de la monocouche selon l'invention (fluoration des polyoléfines par exemple).

L'invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture des exemples ci-après décrits et illustrée par les figures annexées parmi lesquelles:

- la figure 1 illustre une des structures de l'art antérieur;
- la figure 2 schématise le principe de l'invention;
- la figure 3 illustre une des variantes de la présente invention.

20

Selon la figure 1, une structure selon l'art antérieur est constituée d'une première couche de polymère 1, par exemple du PEHD, d'une couche en polymère barrière d'étanchéité 2 en EVOH ou PA, puis d'une couche polymère externe 3 en PEHD comprenant plus ou moins de PEHD recyclé. La flèche 4 symbolise le sens d'émission des

hydrocarbures, c'est-à-dire que la couche 1 est interne et au contact avec les hydrocarbures et la couche 3 est externe. Ce type de structure permet d'utiliser un polymère très imperméable en couche intermédiaire 2 sous forme d'une feuille très fine ce qui en limite le coût.

5 La figure 2 illustre le principe de l'invention dans laquelle une couche externe 5 comportant une matrice en polymère dans laquelle des charges minérales sont dispersées. Les charges minérales choisies ont pour fonction d'adsorber les molécules d'hydrocarbures qui peuvent traverser la matrice polymère. La charge n'a pas d'effet important sur la valeur de la perméabilité de la matrice, mais joue le rôle de piège de molécules d'hydrocarbures  
10 pour éviter leur traversée complète de la paroi pour se dissiper dans l'atmosphère.

Selon l'invention la couche 5 recouvre au moins une couche 6 interne de faible perméabilité, par exemple du PEHD. Cette couche interne peut être fluorée, ou traitée de façon équivalente pour limiter la perméabilité. Dans la réalisation de la figure 2, une autre couche de polymère très faiblement perméable 7 est intercalée entre la couche interne 6 et  
15 la couche externe 5. Cette couche généralement de faible épaisseur est en EVOH, ou PA. La présente structure présente les avantages de combiner:

- une couche interne 6 dont la fonction principale est la tenue mécanique de l'ensemble, tout en ayant une certaine perméabilité;

- une couche externe 5 qui piège par adsorption les hydrocarbures qui sont émis à  
20 travers la couche interne.

- pour compléter le contrôle de perméabilité de la couche interne, une couche barrière 7 peut être intercalée, et/ou un traitement de type fluoration peut être fait.

La figure 3 est une variante de l'invention dans laquelle la couche interne 8 est à perméabilité réduite par l'adjonction de particules micro ou nano métriques. En variante, la couche externe 9 est également à base d'une matrice polymère à perméabilité réduite par l'incorporation de particules micro ou nano métriques.

5 Un réservoir à essence de véhicule automobile en polymère est fabriqué dans la plupart des cas par extrusion-soufflage et la quantité de matière utilisée est d'environ 6 kg dans le cas du polyéthylène.

Dans le cas de structures multicouches, les émissions d'hydrocarbures mesurées par test SHED selon les normes en vigueur peuvent être estimées inférieures à 150 mg/25h et  
10 comprises entre 50 et 100 mg/25 heures selon le type de carburant utilisé.

Des mesures d'absorption de carburants sur des mélanges polyéthylène + charges adsorbantes selon l'invention, ont permis d'obtenir des taux de captation de la charge de l'ordre de 15% à 25% ce qui correspond donc à une adsorption de 150 mg à 250 mg/g de charge.

15 L'adjonction de charges micrométriques ou nanométriques dans la couche interne permet d'obtenir une réduction de perméabilité d'un facteur 2 à 10 au maximum.

En considérant des valeurs moyennes d'émissions d'hydrocarbures d'un réservoir (soit environ 50 et 100 mg/25 h) et un facteur de 4 de réduction de perméabilité par des charges micrométriques ou nanométriques, on calcule l'émission de cette structure pour  
20 une durée de 10 ans: environ 50 à 100 g en 10 ans.

En prenant en compte un taux de captation d'environ 15% pour des charges adsorbantes incluses dans la couche externe, il faut, pour piéger l'ensemble des vapeurs émises au cours de la vie de 10 ans du véhicule, incorporer de 150 g à 300 g de charges

adsorbantes ce qui correspond à des taux massiques de charges inférieurs à 10% pour un tel réservoir constitué avec la structure illustrée par la figure 3.

Ce calcul n'est pas optimisé et si une des données change (type de polymère, diminution de l'émission, amélioration de la captation,...) les taux de charges adsorbantes peuvent être fortement diminués.

Il est donc clair que ces taux massiques ne posent aucun problème industriel dans la fabrication des réservoirs en polymère. Ainsi, l'invention, et ses variantes, présente un avantage certain pour la réduction et le contrôle des émissions d'hydrocarbures d'une structure en contenant.



## REVENDEICATIONS

- 5           1. Structure multicouche à perméabilité contrôlée aux hydrocarbures comportant  
au moins une couche interne (6, 8) en polymère et au moins une couche externe  
(5, 9) comportant un mélange de matériau polymère et de charges, caractérisée  
en ce que lesdites charges sont minérales et choisies pour adsorber et piéger une  
quantité d'hydrocarbures émise à travers ladite couche interne de façon à réduire  
10           la perméabilité de ladite structure.
2. Structure selon la revendication 1, dans laquelle lesdites charges minérales  
adsorbantes sont choisies parmi le groupe suivant: zéolithe, charbon actif,  
nanotubes de carbone et leurs mélanges.
- 15           3. Structure selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère  
des couches interne et externe est choisi parmi: les polyoléfines (PE, PP), les  
polyamides, les polymères fluorés, les alliages de polymères (PE-PA), les  
élastomères.
- 20           4. Structure selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le matériau  
polymère de la couche interne comporte des charges réductrices de perméabilité

du type micrométriques, par exemple du talc, des particules métalliques, ou de type nanométriques, par exemple des argiles.

- 5 5. Structure selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle une autre couche (7) est intercalée entre la couche interne et la couche externe.
6. Structure selon la revendication 1, dans laquelle au moins une face est traitée, par exemple par fluoration, pour réduire la perméabilité.
- 10 7. Structure selon l'une des revendications précédentes, mise en œuvre par extrusion, ou injection, ou soufflage, ou rotomoulage, ou compression.
8. Application de la structure selon l'une des revendications 1 à 7 à la fabrication de réservoir pour automobile.
- 15 9. Application de la structure selon l'une des revendications 1 à 7 à la fabrication de conduite de carburant pour automobile.

1/1

FIG.1

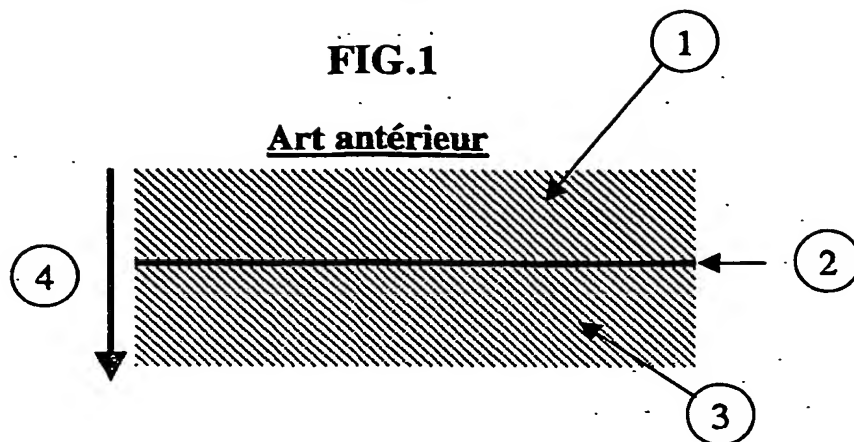


FIG.2

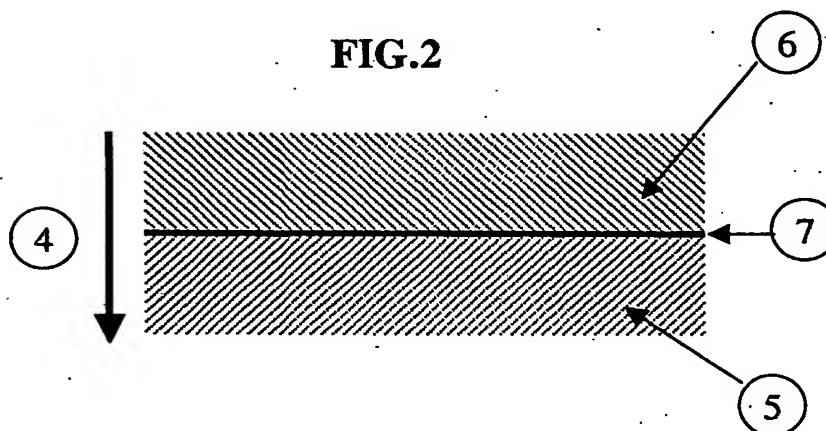
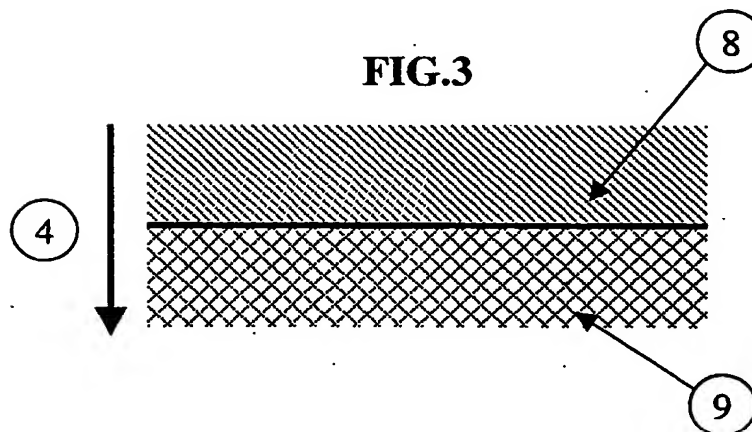


FIG.3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 03/01670

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B27/20 B60K15/03 F16L11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B60K F16L B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 108 598 A (DELPHI TECH INC) 20 June 2001 (2001-06-20) cited in the application page 1, line 10 -page 3, line 105 ---	1-4, 7
Y	GB 1 582 296 A (VALYI EMERY I) 7 January 1981 (1981-01-07) page 3, paragraph 16; claims ---	1-4, 7
A	US 6 250 081 B1 (DIMITRIEVSKI LJUPCO ET AL) 26 June 2001 (2001-06-26) column 3, line 16-52; claims 1,2,6,10-12,17; figures 3,5 ---	1-9
A	EP 0 995 591 A (SHOWA DENKO KK) 26 April 2000 (2000-04-26) the whole document ---	1-9
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 November 2003

Date of mailing of the international search report

25/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ibarrola Torres, O

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 93/01670

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 90 14222 A (MCGROARTY BRYAN M ;PARAMOUNT TECH PROD INC (US)) 29 November 1990 (1990-11-29) the whole document -----</p>	1-9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/01670

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1108598	A	20-06-2001	EP 1108598 A2 US 2003049398 A1	20-06-2001 13-03-2003
GB 1582296	A	07-01-1981	NONE	
US 6250081	B1	26-06-2001	EP 1290315 A1 WO 0196714 A1	12-03-2003 20-12-2001
EP 0995591	A	26-04-2000	JP 2000129056 A EP 0995591 A1	09-05-2000 26-04-2000
WO 9014222	A	29-11-1990	WO 9014222 A1	29-11-1990

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/01670

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

CIB 7 B32B27/20 B60K15/03 F16L11/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B60K F16L B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 1 108 598 A (DELPHI TECH INC) 20 juin 2001 (2001-06-20) cité dans la demande page 1, ligne 10 -page 3, ligne 105 ----	1-4,7
Y	GB 1 582 296 A (VALYI EMERY I) 7 janvier 1981 (1981-01-07) page 3, alinéa 16; revendications ----	1-4,7
A	US 6 250 081 B1 (DIMITRIEVSKI LJUPCO ET AL) 26 juin 2001 (2001-06-26) colonne 3, ligne 16-52; revendications 1,2,6,10-12,17; figures 3,5 ----	1-9
A	EP 0 995 591 A (SHOWA DENKO KK) 26 avril 2000 (2000-04-26) le document en entier ----- -/-	1-9

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 novembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/11/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ibarrola Torres, O

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 93/01670

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>WO 90 14222 A (MCGROARTY BRYAN M ;PARAMOUNT TECH PROD INC (US)) 29 novembre 1990 (1990-11-29) le document en entier</p> <p>-----</p>	1-9



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres des familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR03/01670

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1108598	A	20-06-2001	EP 1108598 A2	20-06-2001
			US 2003049398 A1	13-03-2003
GB 1582296	A	07-01-1981	AUCUN	
US 6250081	B1	26-06-2001	EP 1290315 A1	12-03-2003
			WO 0196714 A1	20-12-2001
EP 0995591	A	26-04-2000	JP 2000129056 A	09-05-2000
			EP 0995591 A1	26-04-2000
WO 9014222	A	29-11-1990	WO 9014222 A1	29-11-1990